

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-255791

(43)Date of publication of application : 16.10.1990

(51)Int.Cl.

C09K 11/88  
H01J 29/20

(21)Application number : 01-079287

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.03.1989

(72)Inventor : SUZUKI TOMOKAZU  
YONEDA MASAHIRO  
UCHIMURA KATSUNORI

## (54) BLUE LIGHT EMITTING FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fluorescent substance having excellent luminance and electric current characteristics against excitation energy, comprising a specific zinc (cadmium) sulfide fluorescent substance activated with Ag and Al.

CONSTITUTION: The aimed fluorescent substance which is shown by the formula (X is  $0 \leq X < 1$ ; Y is  $0 \leq Y < 1$ ), has 200-50,000 $\mu$ g/g activation amount of Ag and 100-50,000 $\mu$ g/g activation amount of Al as co-activating agent and crystal structure of  $\geq 50\%$  high-temperature type or  $\alpha$  type hexagonal system. The fluorescent substance is obtained by kneading a raw material mixture, drying the mixture at 100-110° C, packing into a heat-resistant container and calcining in a sulfurizing atmosphere at 1,010-1,150° C for 1-8 hours.

(Zn, Cd) S, Y: S, Ag, Al

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-255791

⑮ Int. Cl.

C 09 K 11/88  
H 01 J 29/20

識別記号

CPC

庁内整理番号

7043-4H  
6680-5C

⑬ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 青色発光蛍光体

⑰ 特 願 平1-79287

⑱ 出 願 平1(1989)3月29日

⑲ 発 明 者 鈴木 朋 和 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 米 田 昌 弘 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 内 村 勝 典 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社  
内

⑳ 出 願 人 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100

㉑ 代 理 人 弁理士 豊栖 康弘

明 細 書

1. 発明の名称

青色発光蛍光体

2. 特許請求の範囲

下記の①～⑤の構成を有する青色発光蛍光体。

① 一般式が

$(Zn_{1-x}Cd_x)Si_{1-y}Sey:Ag, Al$   
で示され、

② この一般式においてx、yは、

$0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ の範囲にあり、

③ Agの付活量が

$200 \mu g \sim 50,000 \mu g/g$ の範囲にあり、

④ 共付活剤であるAl量が、

$100 \mu g \sim 50,000 \mu g/g$ の範囲にあり、

⑤ 結晶構造の50%以上を六方晶が占める青色発光蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、主としてカラー陰極線管などに使用される蛍光体に關し、特に、銀とアルミニウムとで付活された青色発光の硫化亜鉛、硫化亜鉛カドミウム蛍光体の改良に關する。

更に詳しくは、この発明は、輝度、励起エネルギーに対する輝度特性(電流特性)、及び輝度劣化(膜焼け)が極めて良好な青色発光の硫化亜鉛蛍光体に關する。

【従来の技術およびその課題】

近年、蛍光体には、優れた電流特性が要求される。電流特性とは、蛍光体膜を刺激する電子線の電流密度に対して、発光輝度が増加する特性である。電流特性が悪い蛍光体は、高電流密度領域で、発光輝度が直線的に増加しない。言い替えると、蛍光体を強く励起した状態で発光輝度が高くなるしない。

近年のカラーブラウン管やディスプレイ管、あるいは、投写管等は、大型化、超高精細化が進んでいる。それに伴って蛍光体には発光輝度を高くすることが要求されている。そのため、蛍光体

を励起する電子線の電流密度を高くして、高いエネルギー領域で使用されている。従って、蛍光体には優れた電流特性が極めて大切になっている。

電流特性とは、蛍光体に流す電流密度に対する発光輝度の直線性である。理想的な蛍光体は電流密度を10倍、100倍と上昇させると、発光輝度も電流密度に比例して10倍、100倍と直線的に増加する。この状態を、発光効率の電流特性が100%であるという。ところが、実在する蛍光体は、電流に対する輝度特性がリニアにならず、飽和する。

電流特性低下の主な原因として、電流密度が増減したときに、発光色にずれが起こることが上げられる。発光輝度とは、発光エネルギーと、標準観測者の等色函数をかけ算したものを、可視領域長で積分したものであるため、発光色が変わると、期待したはずの輝度を示さなくなる。電流密度の増減により、色ずれが起こると、陰極線管の画面の明るさに対する色再現性が低下する原因となる。

$\text{ZnS:Ag, Al}$ が開発されている(特開昭62-95378号公報)。

この蛍光体は、硫化亜鉛を母体とし、付活剤として、銀とアルミニウムを用いている。銀とアルミニウムの付活量は、銀を500~2000 $\mu\text{g/g}$ とし、アルミニウムを250~1500 $\mu\text{g/g}$ としている。また、この蛍光体は、六方晶系の含有率を0%~12%の範囲に調整している。この蛍光体は、前述の蛍光体に比較して優れた発光特性を実現する。しかしながら、青色発光蛍光体として十分に満足する特性を示すものでは決していない。すなわち、この硫化亜鉛蛍光体は、輝度劣化において、現在のカラー陰極線管用の青色発光蛍光体に要求される特性を満足しない。

電流特性が良好な青色発光蛍光体として、 $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{BaSiO}_5\text{:Ce}$ 等の希土類蛍光体が開発されている。しかしながら、これ等の蛍光体は、電流特性は優れた特性を示すが、輝度特性が劣るという致命的な欠点がある。

高精細度、高輝度化が要求されている最近のカラーブラウン管やディスプレイ管は、蛍光体に優れた電流特性が要求される。特に、投射管等を使用される蛍光体には、極めて優れた電流特性が要求される。

また、発光輝度の低い蛍光体は、発光輝度を高くするため、電子線の電流密度をより高くする必要がある。蛍光体は、高い電流密度の電子線で強く刺激される程、短期間に劣化して輝度が低下する弊害を生ずる。

優れた電流特性の蛍光体として、銀と塩素、あるいは、銀とアルミニウムとで付括された硫化亜鉛蛍光体が開発されている(特公昭52-30158号公報、特開昭56-1003号公報)。

これ等の公報に示されている硫化亜鉛蛍光体は、立方晶系の $\text{ZnS:Ag, Al}$ である。立方晶系の $\text{ZnS:Ag, Al}$ は、六方晶系のものに比較して、優れた発光特性を示すことが開示されている。

この蛍光体を改良する硫化亜鉛蛍光体として、立方晶系と六方晶系のふたつの結晶構造を含む $\text{Z}$

本発明者等は、硫化亜鉛蛍光体に付いて種々の実験を繰り返して、膨大な試作品を製造した結果極めて特異な現象を究明した。すなわち、従来から、硫化亜鉛蛍光体は、立方晶系の $\text{ZnS:Ag, Al}$ が六方晶系のものよりも優れた発光特性を示すとされていた。従って、この蛍光体を改良した硫化亜鉛蛍光体にしても、六方晶系の含有率は、12%以下と極めて少量に限定していた。

ところが、本発明者等が実際に種々の硫化亜鉛蛍光体を試作して実験した結果、従来の蛍光体の基本的な特性、輝度、電流飽和、劣化等を大幅に改善できることを見いだした。これは、六方晶系の結晶を50%以上とする、あるいは、 $\text{ZnS}$ の一部を $\text{ZnSe}$ 、 $\text{CdS}$ で置換することにより、 $\text{Ag}$ や $\text{Al}$ あるいは $\text{Zn}$ の付括状態が格段に向上した効果と推定される。

従って、この発明の重要な目的は、従来の硫化亜鉛蛍光体の発光特性をさらに改良した特性の硫化亜鉛蛍光体を提供するにある。

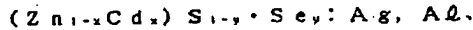
すなわち、この発明の重要な目的は、発光輝度、

輝度劣化特性、電流特性共に優れた硫化亜鉛蛍光体を提供することにある。

【問題点を解決する為の手段】

本発明の蛍光体は、硫化亜鉛を母体とし、AgまたはZnを付活剤とし、Alを共付活剤としている。

必要ならば、ZnSの一部をZnSeまたはCdSで置換している。従って、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、下記の組成式で示される。



この式において、

x、yは、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ の範囲にある、

Agの付活量が $200 \mu g \sim 50,000 \mu g/g$ の範囲にあり、

共付活剤であるAl量が、 $100 \mu g \sim 50,000 \mu g/g$ の範囲に調整される。Ag及びAlの量は、それぞれこれ以上でもこれ以下でも有効性は低下する。

また、この蛍光体は、色調調整のために微量の

亜鉛蛍光体には、Cd含有量が6.0重量%、六方晶系含有量は90重量%のものを使用した。従来の硫化亜鉛蛍光体には、銀とアルミニウムの付活量は同等で、六方晶系含有率が10%のものを使用した。

また、この発明の硫化亜鉛蛍光体の発光スペクトルを第1図に示す。この図は、本発明の硫化亜鉛蛍光体を蛍光膜とし、加速電圧27KV、電流密度 $0.5 \mu A/cm^2$ の電子線で励起したときの発光スペクトルを示している。この発光スペクトルの硫化亜鉛蛍光体は、発光色を示すx値が0.147、y値が0.059であった。

この発光の硫化亜鉛蛍光体は、Cdとの相性が極めてよく、発光特性を著しく改善できる。Cd含有量に対する特性を第2図に示している。この図は、六方晶系の含有率が90重量%である本発明の硫化亜鉛蛍光体のCd含有量に対する、相対発光輝度(曲線a)と、相対電流特性(曲線b)を表している。

この明細書において、相対電流特性値とは、従

Cu(銅)を含ませることが可能である。

また、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、結晶構造の50%以上が六方晶系(高温型、 $\alpha$ 型)で占めている。

さらにまた、この発明の蛍光体は、付活剤としてAg以外にも、銅の他、金等の他の付活剤を含有させて、発光色をわずかに変化させる事や輝度を更に向上させること、或はB、Ce、Ti、P、Si、Geなど結晶性強化剤を併用することもできる。

【作用効果】

結晶構造の50%以上を六方晶が占める本発明の硫化亜鉛蛍光体は、極めて優れた電流特性と輝度劣化特性を実現する。本発明は、ZnS組成、ZnS、ZnSe組成でもよい結果が得られるが、 $(Zn \cdot Cd)S$ 組成がさらに良い結果を生む。例えば、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、加速電圧27KV、電流密度 $0.5 \mu A/cm^2$ の電子線で励起したときの発光輝度が従来の硫化亜鉛蛍光体に比較して15%も改善された。この発光の硫化

亜鉛蛍光体の電流特性値を1として、相対値を示す値である。電流特性値とは、電子銃の電流密度が $10 \mu A$ の時の発光輝度を、電流密度が $1 \mu A$ の時の輝度で割った値である。理想の蛍光体であって、電流密度が $10 \mu A$ まで直線的に発光輝度が増加するものは、電流値が10となる。実際の蛍光体は、電流密度が $10 \mu A$ まで直線的に増加するものではなく、 $10 \mu A$ 以下で輝度飽和を起こすので電流特性値は10以下の数値となる。電流密度が $1 \mu A$ から $10 \mu A$ と多くしても輝度が増加しない蛍光体は、電流特性値が1となる。従って、相対電流特性値は1よりも大きい程優れた蛍光体となる。第2図は、電流特性値の相対値を示している。すなわち、この発明の硫化亜鉛蛍光体の電流特性値を、従来の硫化亜鉛蛍光体の電流特性値で割った値を相対電流特性値として示している。従来の硫化亜鉛蛍光体には、六方晶系の含有率が12重量%のものを使用している。

第2図の曲線bで明かなように、この発明の蛍光体は、Cdを含有させることにより、電流特性

が改善され、また、曲線aで示すように、発光輝度が著しく高くなる。

ところで、この発光の硫化亜鉛蛍光体は、従来のこの業界の常識を覆す組成を有する。すなわち、従来の硫化亜鉛蛍光体と異なって、六方晶系の含有率を著しく高くしている。六方晶系の含有率を高くし、かつ、銀とアルミニウムの付活量を特定することによって、この発明の硫化亜鉛蛍光体は発光特性を著しく改善している。

第3図は、六方晶系の含有率に対する発光特性を示している。すなわち、この図は、六方晶系の含有率に対する、発光色(曲線c)と、相対電流特性(曲線d)とを表している。

ところで、この図に示される本発明の硫化亜鉛蛍光体は、Cdの含有量を6重量%としている。相対的な基準として、六方晶系の含有率が12重量%である従来の硫化亜鉛蛍光体を使用している。

この図の曲線dから明かなように、この発光の硫化亜鉛蛍光体は、六方晶系の含有率が30重量%をこえる付近から電流特性が改善され、六方晶

後、アクリルラッカーフィルミング、メタルバックを施して、蛍光体輝度測定装置にセットした。輝度測定装置は、加速電圧を27KVに、電子銃の電流密度を $4.2\mu A/cm^2$ と極めて高くし、実際の使用状態に比較して極めて高い電流密度で蛍光体膜を励起して短時間に強制的に劣化させた。一定時間強制劣化させ、強制劣化試験の前後で輝度を測定して、輝度の変化を比較した。輝度測定には、蛍光体の加速電圧を27KV、電流密度を $0.5\mu A/cm^2$ とした。

強制劣化試験前の蛍光体塗布膜の発光輝度を100%として、強制劣化テスト後の蛍光体膜の発光輝度を測定し、その相対輝度を百分率で表した。強制劣化試験において、全く輝度低下のない蛍光体は、第4図において、相対発光輝度が常に100%である横の水平線となる。劣化の激しい蛍光体ほど、右下がりの曲線となる。

第4図に示すように、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、従来の硫化亜鉛蛍光体に比較して、極めて優れた特性を示し、長時間に渡って優れた発光輝

系の含有率が50重量%以上になると著しく改善されることを明示している。

また、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、曲線cに示されるように、六方晶系の含有量を50重量%以上に特定することによって、色純度も良くなることを示している。

さらに、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、優れた電流特性に加えて、寿命が長い特長がある。この発明の硫化亜鉛蛍光体の劣化特性を第4図に示している。この図は、蛍光体膜を励起する電子銃の加速電圧を27KVとし、電流密度を $4.2\mu A/cm^2$ とした強制劣化テストの実測値である。

曲線eは、この発明の硫化亜鉛蛍光体の強制劣化特性を示している。この特性を示す硫化亜鉛蛍光体は、Cd含有量が6重量%で、六方晶系の含有率が90重量%のものである。曲線fは、六方晶系の含有率が12重量%である従来の硫化亜鉛蛍光体の特性を示している。

なお、強制劣化特性の測定方法は次の方法を使用した。バイレックスガラスに蛍光体を塗布した

度を示すことが明かである。

ところで、なお、本発明の硫化亜鉛蛍光体は、50重量%以上の六方晶系ZnS:Ag, Alを含むことを特徴としてるが、この明細書において、六方晶系の含有率(%)とは、X線回折図において下記の式で算出した値である。

$$H(\%) = \frac{1.69B}{A + 0.69B}$$

(式中、H:六方晶系ZnSの含有率

A:六方晶系と立方晶系のZnSの重なった回折線の高さ

B:  $2Q = 51.7^\circ$ の六方晶系ZnS回折線の高さ)

なお、上記の式は下記のW. A. ステワード(Steward)の式から誘導したものである。

$$R = B/A = H/1.69 - 0.69H$$

ところで、この本発明の硫化亜鉛蛍光体が、優れた発光特性を示す理由は次の通りである。六方晶系の含有率が0~12重量%であるZnS:Ag, Al蛍光体は、六方晶系の含有率が低いので、

1010℃以下の温度で焼成される。これに対して、六方晶系の含有率が極めて高いこの発明の蛍光体は、1010℃～1150℃の高温で焼成される。高温焼成で製造されるこの発明の蛍光体は、焼成中にAgがスムーズに拡散され、これが理想的な状態で硫化亜鉛を付活することが理由である。また、ZnSeやCdSを含有させると、さらに多量のAgが付活できることも、発光特性を改善できる理由である。

さらに、この発明の硫化亜鉛蛍光体が、優れた輝度特性と輝度劣化特性とを実現するのは、粒度分布をシャープにできることが理由のひとつである。第5図に、本発明のCdを含む硫化亜鉛蛍光体と、従来の硫化亜鉛蛍光体との粒度分布を示している。この図において、曲線gは、本発明のCdを含む硫化亜鉛蛍光体の粒度分布を示している。曲線hは従来の硫化亜鉛蛍光体の粒度分布を示している。この図から明かなように、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、粒度分布がシャープで、平均粒子径に近い範囲に多くの蛍光体粒子が分布し、微

Br、I、Fのアンモニウム塩のうち少なくとも一種を使用する。

(ホ) 雰囲気調整剤としてS粉末、C粉末などを使用する。

(ハ) 結晶性強化剤として、 $H_2BO_3$ 、 $CeCO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ などを使用する。

## ② 原料焼成工程

上記原料を最少量混練し、100℃～110℃で乾燥し、得られた蛍光体原料混合物を石英ルツボ、石英管等の耐熱性容器に充填して焼成を行う。

焼成は硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気、二酸化炭素雰囲気の硫化性雰囲気中で行う。焼成温度は1010℃～1150℃に調整される。焼成時間は焼成温度、蛍光体原料混合物の量等により異なるが、1～8時間の範囲に調整される。

## ③ 後処理工程

焼成後、得られた焼成物を充分水洗し、100℃～110℃で乾燥させ、フルイにかけ本発明の蛍光体を得る。

小粒子や凝集粗大粒子が少ない。これに対して、従来の硫化亜鉛蛍光体は、粒度分布が広い範囲に分布し、微小粒子や粗大凝集粒子の含有率が高い。粒度分布がシャープな蛍光体は、塗布状態における輝度特性、輝度劣化特性を向上できると言われている。

## 【好ましい実施例】

この発明のZnS:Ag, Alは、以下に述べる方法で製造できる。

## ① 原料調整工程

蛍光体原料として、

(イ) 母体原料として、ZnS(硫化亜鉛生粉)、ZnSe(セレン化亜鉛)、CdS(硫化カドミウム生粉)、

(ロ) 付活剤として、Agの塩化物、硫酸塩、硝酸塩を使用し、

(ハ) 色調整剤として、Cuの塩化物、硫酸塩、硝酸塩を使用し、

(ニ) 共付活剤として、アルミニウムの塩化物塩、硫酸塩、硝酸塩を使用し、必要ならばCl、

以上の①～③で製造されるZnS:Ag, Alの具体例を以下に説明する。

## (実施例1)

## ① 原料調整工程

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硝酸銀	AgNO <sub>3</sub>	1.02g
硫酸アルミニウム	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.90g
塩化亜鉛	ZnCl <sub>2</sub>	0.5g
硫黄	S	20g

これ等の原料を充分に混合する。

## ② 焼成工程

混合された蛍光体原料を、石英ルツボに詰め、これを炉に入れて、焼成温度1040℃として、2時間焼成する。

## ③ 後処理工程

焼成品をルツボから取り出し、水洗した後、フルイにかけて硫化亜鉛蛍光体を得る。

この工程で製造された硫化亜鉛蛍光体は、80重量%の六方晶系を含有し、第1表に示す発光

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	従来例
Ag含有量(X)		$6.5 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$6.5 \times 10^{-2}$
Cd含有量(Y)		0	ZnSe 1.0	CdS 8.0	CdS 8.1	0
CIE色度 表示	x値	0.148	0.152	0.147	0.146	0.146
	y値	0.059	0.041	0.059	0.072	0.060
相対輝度 Y%		103.0	88.4	115.0	150.9	100
相対輝度 Z%		105.0	121.0	115.2	121.1	100
六方晶系含有率		80.0%	82.5%	80.0%	99.0%	100%
輝度劣化特性 27KV, 42 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>		90.0%	91.8%	92.9%	93.2%	87.0%
相対電流特性		1.10	1.17	1.28	1.33	1.00

(以下余白)

特性を示した。

ところで、第1表において、発光輝度は、従来の青色発光硫化亜鉛蛍光体を基準にしている。また、輝度劣化特性の数値は、27KV、42  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>で30分間電子線で励起して強制劣化試験をさせた後の発光輝度を%で表したものである。また、相対電流特性の数値は、前述のように、従来の硫化亜鉛蛍光体を基準にした相対的なものである。

また、第1表において、従来の硫化亜鉛蛍光体として示されるものは、六方晶系の含有率が10重量%であり、銀の付括量が650  $\mu$ g/gで、アルミニウムの付括量が320  $\mu$ g/gである青色発光ZnS:Ag, Alを使用した。

さらにまた、相対発光輝度を示すY(%)は、視感度補正した相対輝度を示し、Z(%)は青成分としての相対輝度を示す。

## (実施例2)

## ① 原料調整工程

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
セレン化亜鉛	ZnSe	70g
硝酸銀	AgNO <sub>3</sub>	1.02g
硫酸アルミニウム	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.90g
塩化亜鉛	ZnCl <sub>2</sub>	0.5g
硫黄	S	20g

上記原料を十分に混合する。

## ② 焼成工程

①で得られた蛍光体混合物を石英ルツボに充填する。石英ルツボに蓋をした後、電気炉に入れ、1050℃の温度で2時間焼成する。

## ③ 後処理工程

焼成品を十分に水洗し、乾燥し、フルイにかけて、

ZnS, ZnSe:Ag, Al 蛍光体を得た。

この蛍光体は、母体であるZnSに対して、6.0重量%のZnSe、 $6.5 \times 10^{-2}$ 重量%の銀、 $2.5 \times 10^{-2}$ 重量% Al、90重量%の六方晶系を含有していた。

得られた蛍光体は、第1表に示すように、発光

輝度特性、輝度劣化特性、電流特性共に、青色発光蛍光体として優れた特性を示した。

## (実施例3)

## ① 原料調整工程

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫化カドミウム	CdS	13g
硝酸銀	AgNO <sub>3</sub>	0.47g
硫酸アルミニウム	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.95g
塩化ナトリウム	NaCl	0.4g
ホウ酸	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.2g
硫黄	S	10g

上記原料を十分に混合する。

## ② 焼成工程

混合された蛍光体原料を、石英ルツボにつめ、これを炉に入れて、焼成温度1020℃として、2時間焼成する。

## ③ 後処理工程

焼成品をルツボから取り出し、水洗した後、フルイにかけて



(Zn, Cd)S:Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で示される組成の硫化亜鉛蛍光体を得た。

得られた硫化亜鉛蛍光体は、母体である(Zn, Cd)S:Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対し、

1. 0重量%のカドミウム、
3. 0×10<sup>-2</sup>重量%の銀、

1. 1×10<sup>-2</sup>のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

80重量%の六方晶系を含有していた。

この蛍光体は、第1表に示すように、発光輝度特性、輝度劣化特性、電流特性共に青色発光蛍光体として優れた特性を示した。

(実施例4)

#### ① 原料調整工程

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫化カドミウム生粉	CdS	10.3g
硫酸銀	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.73g
硫酸アルミニウム	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3.8g
塩化マグネシウム	MgCl <sub>2</sub>	0.8g
酸化チタン	TiO <sub>2</sub>	0.1g

化亜鉛蛍光体は、色純度の高い青色発光を示した。

また、この発光の硫化亜鉛蛍光体は、相対発光輝度も、従来の青色発光蛍光体に比較して、YとZの両方を著しく向上できた。

さらにまた、輝度劣化特性、ならびに、相対電流特性も、従来の硫化亜鉛蛍光体に比較して極めて優れた特性を示した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例3の蛍光体を蛍光膜とし、加速電圧27KV、電流密度0.5μA/cm<sup>2</sup>の電子線で励起した時の発光スペクトルを示す。

第2図は本発明の蛍光体中に含まれるCdS含有率(%)と発光輝度(%)及び電流特性の関係を示したグラフ。

第3図は本発明の蛍光体に含まれる六方晶系含有率(%)と発光色及び電流特性の関係を示したグラフ。

第4図は強制輝度劣化特性を示すグラフ。

第5図は本発明のCdを含む硫化亜鉛蛍光体と、従来の硫化亜鉛蛍光体との粒度分布を示すグラフ

硫黄 S 50g

上記原料を充分に混合する。

#### ② 焼成工程

得られた蛍光体原料を、1050℃で2.5時間焼成すること以外、実施例1と同様に焼成する。

#### ③ 後処理工程

実施例1と同様にして、

(Zn, Cd)S:Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蛍光体を得た。

この蛍光体は母体である(Zn, Cd)S:Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対し、

8.1重量%のカドミウム、

1.2×10<sup>-1</sup>重量%の銀、

3.7×10<sup>-2</sup>重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

89.0重量%の六方晶系を含有していた。

上記蛍光体は、第1表に示すように、発光輝度特性、輝度劣化特性、電流特性共に青色発光蛍光体として優れた特性を有している。

#### 【実施例の効果】

第1表のCIE色度表示のx値、y値から明かなように、実施例1～4で得られたこの発光の硫

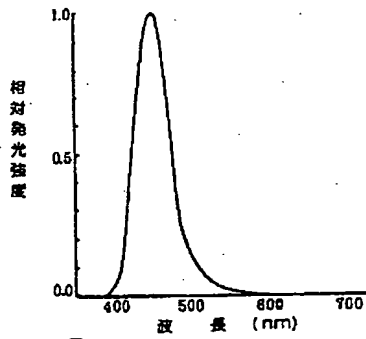
である。

出願人 日亜化学工業株式会社

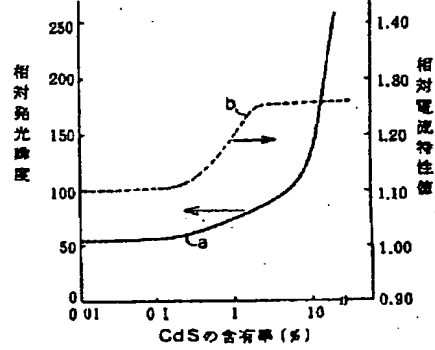
代理人 弁理士 豊橋康弘



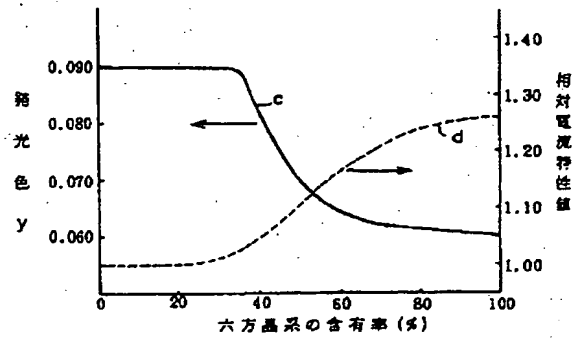
第 1 図



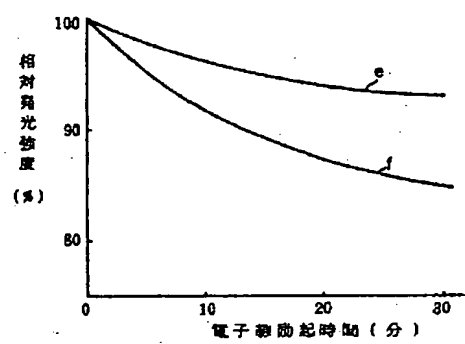
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

